

비닐아세테이트의 리빙 라디칼 중합

마석일, 남혜인
 인하대학교 섬유공학과

Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate

Soukil Mah and Hyein Nam

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서 론

폴리비닐알코올은 비닐알코올 단량체가 존재하지 않기 때문에 일반적으로 비닐 아세테이트(VAc)를 라디칼 중합하여 얻어진 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 비누화하여 합성한다. 그러나 VAc는 비공역형 단량체이므로 성장라디칼의 반응성이 매우 크고 따라서 성장반응 속도와 정지반응 속도가 매우 빠르며 연쇄이동 반응이 빈번하게 일어나 고분자량의 중합체를 얻기 힘들고 또 분지구조를 가진 중합체가 얻어진다.

그러므로 잘 조절된 분자 구조를 갖는 고분자를 합성하기 위해서는 성장 활성체의 안정화가 필요하다. 양이온 중합이나 음이온 중합에서는 반대이온을 적절히 선택함으로써 리빙중합법이 개발되었으나 라디칼중합에서는 이러한 라디칼 활성종의 안정화가 최근에 들어와서 보고되기 시작하는 단계에 있다. 최근 styrene, methyl methacrylate 과 같은 공역이중결합을 갖는 비닐단량체에서는 라디칼 성장종의 안정화에 의한 리빙 라디칼 중합¹⁻³이 성공되어 생성고분자의 분자량을 임의로 조절할 수 있으며 분지구조가 없는 합성법이 발표되었다. 본 연구에서는 요오드화물과 아조비스부티로니트릴을 개시제로 한 VAc 라디칼 중합의 리빙성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

중합에 사용된 단량체인 VAc(특급시약, Aldrich)는 2% 수산화나트륨 수용액으로 3회, 증류수로 1회 수세한 후 감압증류(감압조건 : 12.69cmHg, 27.3℃)에 의해 정제하였다⁴. N,N'-Azobisisobutyronitrile(특급시약, AIBN, Junsei Chemical CO. Ltd.)은 acetone 중에서 재결정화에 의해 정제하였다. Iodoform(CHI₃, Aldrich), Acetone, n-Haxane (Oriental Chemical Industries)은 특급시약을 더 이상의 정제과정없이 그대로 사용하였다.

2.2. 중 합

중합관에 AIBN, CHI_3 와 VAc를 넣은 후 고진공라인 상에서 동결-용융 과정을 수회 반복하여 탈기하고 용봉한 후 소정의 반응온도에서 중합을 수행하였다.

소정의 시간 중합한 후 개관하고 과량의 아세톤을 첨가하여 중합반응을 정지시켰다. 얻어진 중합체는 아세톤과 n-haxane을 사용하여 재결정화하여 정제한 후 상온에서 24시간 진공 건조하였다. 중합체의 수율은 건조 무게를 측정하여 결정하였다.

2.3. 분자량 측정

중합체의 평균분자량 및 분자량분포는 10^3 , 10^4 , 10^5 \AA 의 styragel column이 직렬로 연결된 Gel Permeation Chromatography(GPC, Spectra Physics사)를 사용하여 측정하였다.(polystyrene standard, flow rate ; 1mL/min, eluent ; tetrahydrofuran)

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 VAc와 CHI_3 의 농도를 고정하고 AIBN 농도를 변화시키면서 중합한 중합체의 시간-수율 곡선을 나타낸 것이다. 중합계의 조성이 VAc : CHI_3 : AIBN = 100 : 0.36 : 2 이상이 되면 매우 빠른 속도로 중합이 진행되어 100%의 수율에 도달하였다. 그러나 그 이하의 조성을 사용한 경우에는 수율이 약 70%~90%에서 도달하면 더 이상 증가하지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 소량의 AIBN을 사용하는 경우에는 중합 초기에 유도기간이 나타났다.

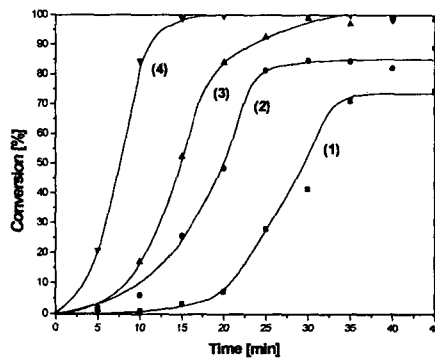


Fig. 1 Time-conversion curves of Polymerization of VAc at 80°C
Composition(expressed in molar ratio of VAc : CHI_3 : AIBN)
(1)100 : 0.36 : 0.5, (2)100 : 0.36 : 1, (3)100 : 0.36 : 2, (4)100 : 0.36 : 4.

Fig. 2는 VAc와 CHI_3 의 농도를 고정하고 AIBN 농도를 변화시키면서 중합한 중합체의 수율과 수평균분자량과 분자량분포와의 관계를 나타낸 것이다. GPC로 실험한 수평균분자량은 수율이 50%에 도달할 때까지는 VAc와 CHI_3 의 비로 구한 이론치와 유사하게 증가하나 수율이 50% 이상이 되면 분자량이 더 이상 증가하지 않는 것을 알 수 있다. 이는 중합 초기에서 리빙성을 나타내나 중합이 50% 이상 진행되면 더 이

비닐아세테이트의 리빙 라디칼 중합

상 리빙성을 나타내지 않는데 이는 성장 말단에 존재하는 성장 라디칼이 성장 이외의 부반응을 일으키는데 기인하는 것으로 해석되나 이 반응계에서는 단량체가 완전히 소진될 때 까지 중합이 진행되는 것으로 보아 소실되는 라디칼 활성종은 새로운 개시반응에 이용되는 것으로 보여 주로 연쇄이동은 단량체로 이동하는 것으로 생각된다. 분자량분포는 수율이 증가함에 따라서 점차 좁아진다.

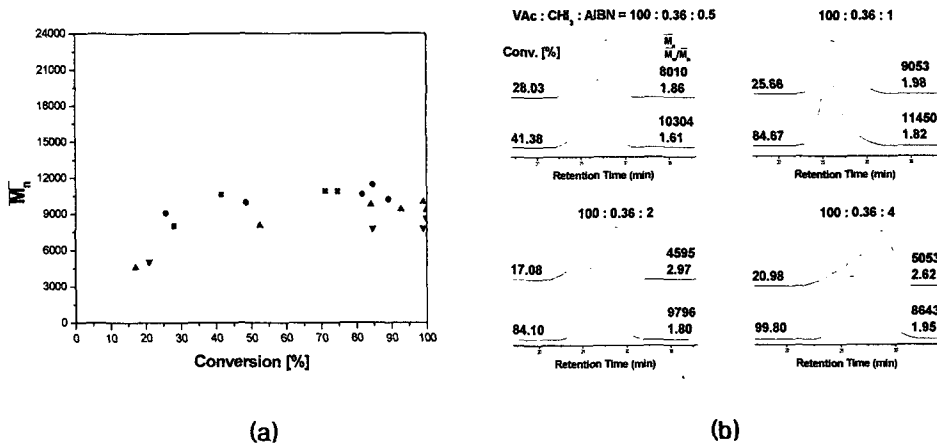


Fig. 2 Plot of \overline{M}_n versus % Conversion at 80°C(a)

Composition(expressed in molar ratio of VAc : CH₃ : AIBN)

(■)100 : 0.36 : 0.5, (●)100 : 0.36 : 1, (▲)100 : 0.36 : 2, (▼)100 : 0.36 : 4.

and GPC Curves of resulting Polymers obtained from the system of various concentrations of AIBN and CH₃(b)

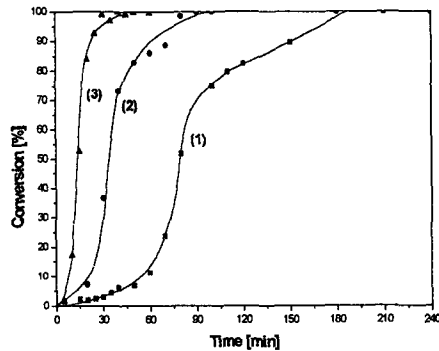


Fig. 3 Time-Conversion Curves of Polymerization of VAc at various temperatures at (1) 60°C, (2) 70°C, (3) 80°C.

Composition(expressed in molar ratio of VAc : CH₃ : AIBN) 100 : 0.36 : 2

Fig. 3은 반응온도가 다른 중합계의 시간-수율 곡선을 나타낸 것이다. 전통적인 라

디칼 중합과 같이 중합온도가 높아짐에 따라 중합속도가 증가하며 중합온도가 낮아질수록 중합 초기의 유도기간이 길어짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 반응온도를 변화시키면서 중합한 고분자의 수율과 수평균분자량, 분자량 분포의 관계를 나타낸 것이다. 60°C와 80°C를 비교하여 보면, 60°C의 경우 수율이 약 50%에 이를 때까지 VAc와 CHI₃의 비로 구한 이론 수평균분자량 값과 GPC에 의한 실험치가 거의 일치함을 알 수 있다. 그러나 80°C의 경우에는 60°C보다 이론에 의한 분자량에서 크게 벗어남을 알 수 있다. 또한 분자량분포의 경우도 60°C가 80°C보다 좁게 나타남을 알 수 있다. 이것은 중합온도가 낮으면 중합반응 속도는 감소하지만 리빙성을 더 커지는데 기인하는 것으로 해석된다.

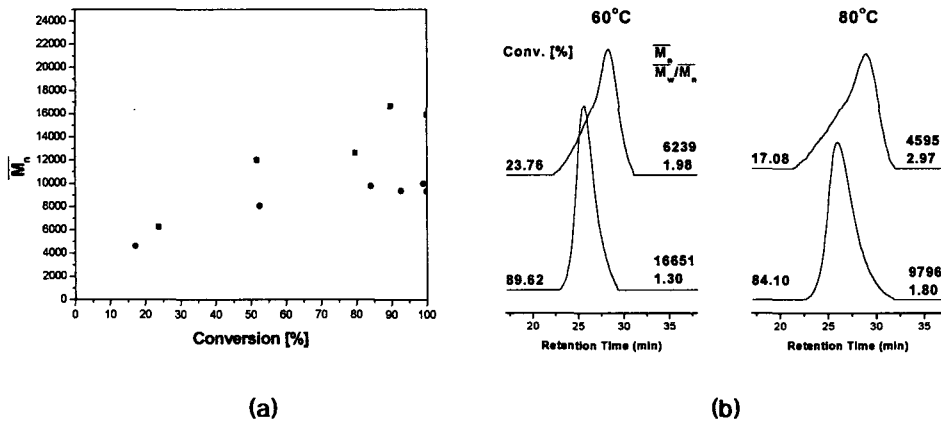


Fig. 4 Plot of \overline{M}_n versus % Conversion(a), carried out at (■) 60°C, (●) 80°C and GPC Curves of resulting Polymers.

Composition(expressed in molar ratio of VAc : CHI₃ : AIBN)= 100 : 0.36 : 2.

4. 결론

CHI₃을 개시제로 하여 AIBN 존재 하에서 VAc의 리빙 라디칼 중합을 시도하였다. 중합계의 조성이 잘 조절된다면 분자구조가 없고 분자량의 조절이 가능한 리빙중합의 실현이 가능할 것으로 기대된다.

5. 참고문헌

- 1) K. Matyjaszewski, S. Gaynor, and J. Wang, *Macromolecules*, **28**, 2093(1995).
- 2) S. Gaynor, J. Wang, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 8051(1995).
- 3) A.-Dieter Schlüter, "Synthesis of Polymers", p. 180, Wiley-VCH, 1998.
- 4) D. Britton, F. Heatley and P. Lovell, *Macromolecules*, **31**, 2828(1998).